

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-183740

(43)公開日 平成9年(1997)7月15日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 19/08		7106-4H	C 0 7 C 19/08	
B 0 1 J 23/26			B 0 1 J 23/26	X
	27/125		27/125	X
C 0 7 C 17/21		7106-4H	C 0 7 C 17/21	
	17/25	7106-4H	17/25	

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-354118

(22)出願日 平成7年(1995)12月29日

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72)発明者 中田 龍夫

大阪府摂津市西一津屋1の1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 青山 博一

大阪府摂津市西一津屋1の1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 山本 明典

大阪府摂津市西一津屋1の1 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

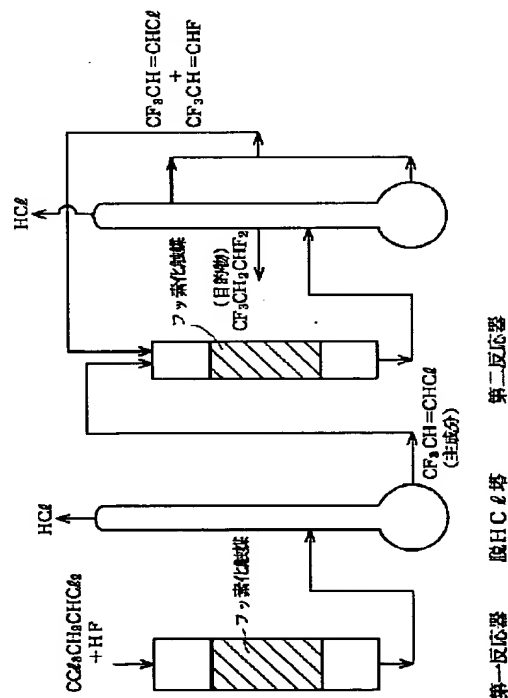
(74)代理人 弁理士 逢坂 宏

(54)【発明の名称】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法

## (57)【要約】

【課題】 経済的で新規な1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法を収率又は選択率よく提供することにある。

【解決手段】 気相で1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素と反応させて1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを得る第1工程と、次いで、気相で前記1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンをフッ化水素と反応させて1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを得る第2工程とを有し、前記第1工程で得られた1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを副生塩化水素の除去後に前記第2工程へ供給する、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 気相で1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素と反応させて主として1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロパンを得る第1工程と、

次いで、前記第1工程で得られたガスから塩化水素を除去した後に気相でフッ化水素と反応させて1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを得る第2工程とを有する、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法。

**【請求項2】** 第2工程で得られたガスから1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを回収しかつ塩化水素を除去し、主として1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロパン及び1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロパンからなる残ガスを前記第2工程にリサイクルする第3工程を更に有する、請求項1に記載した製造方法。

**【請求項3】** 第1工程及び第2工程での各反応をフッ素化触媒の存在下に行う、請求項1又は2に記載した製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、オゾン層を破壊することがなく、HFC発泡剤、冷媒、噴射剤として産業上重要な1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法に関するものである。

**【0002】**

**【従来の技術】** 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンは、上記した優れた性能からその製造方法の確立が急がれている。

**【0003】** 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法としては、四塩化炭素と塩化ビニリデンとの付加反応によって得られた1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサクロロプロパンをフッ素化して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロ-3-クロロプロパンを得、さらにこれを水素還元することにより、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを得る方法(WO 95/04022)や、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロ-2, 3-ジクロロプロパン又は1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロ-2, 2, 3-トリクロロプロパンを水素還元して1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを得る方法(EP 061174)が知られている。

**【0004】** しかし、これらの公知のいずれの方法も、塩化物をフッ素化して前駆体を得るフッ素化工程、得られた化合物を水素還元する還元工程、という2つの工程が必要となり、工業的には工程が長い、経済性にも劣るという問題がある。

**【0005】**

**【発明が解決しようとする課題】** 本発明の目的は、上記した従来技術の如き欠点がなく、経済的で新規な1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法を収率又は選択率よく提供することにある。

**【0006】**

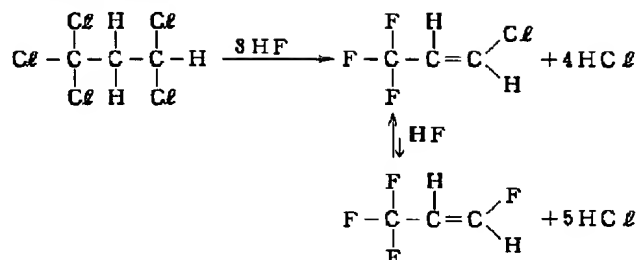
**【課題を解決するための手段】** 本発明者は、上記問題を解決すべく1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法について鋭意検討した結果、出発原料としてペンタクロロプロパンを用い、これにフッ化水素を気相で反応させた場合、反応中間体である1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロパンと1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロパンとの平衡が存在することに着目し、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンを気相でフッ素化するに際して、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロパンを得、副生した塩化水素を取り除いた後にさらにフッ素化すると、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンが効率よく生成することを見出した。この結果、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンから、フッ素化工程のみで1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを収率よく製造できる、経済性に優れた製造方法を見出し、本発明を完成させるに至った。

**【0007】** 即ち、本発明は、気相で1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素と反応させて主として1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロパンを含む混合物を得る第1工程と、前記第1工程で得られた主として1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロパンを含む混合物から副生塩化水素を除去した後に気相でフッ化水素と反応させて1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを得る第2工程とを有する、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法に係るものである。

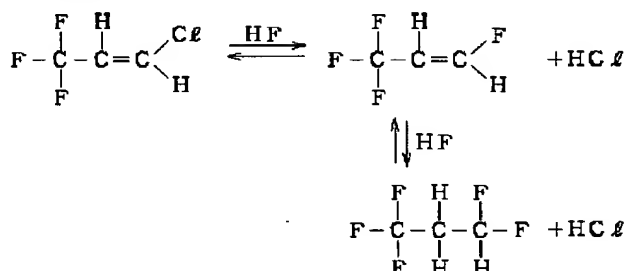
**【0008】** 本発明の製造方法では、反応を下記の2段階で行う。

**【化1】**

## 第1段階(第1工程):



## 第2段階(第2工程):



【0009】1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素により気相フッ素化する第1段階(第1工程)では、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンと1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペンとの平衡が存在し、副生するHClによって1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペン側に大きく傾いているため、過剰量のフッ化水素を用いても、主生成物は1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンであり、中間体である1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパンはもとより目的物である1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンはわずかしき得られない。

【0010】しかし、本発明においては、主として1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含む上記反応生成物を更に、第2段階(第2工程)で、フッ化水素により気相フッ素化する際、上記の副生塩化水素を除去して反応させているので、目的とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを高収率、高選択率で得ることができる。なお、上記第1段階で生成する1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンは、トリフルオロプロピル基を有機化合物に導入するための医薬中間体として有用である。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法を更に詳細に説明する。上記した第1段階においては、1, 1, 1,

3, 3-ペンタクロロプロパンとフッ化水素を、フッ素化触媒を充填した第一反応器に導入し、反応させる。これらの割合としては、フッ化水素が3倍モル以上であれば反応は進行するが、反応器の効率を落とさない程度に、過剰に用いることは問題なく、しかも反応を完結させるために好ましい。フッ化水素の過剰量が少ない場合、塩素が多く残った化合物が残存するので、通常は5から20倍モルに設定される。

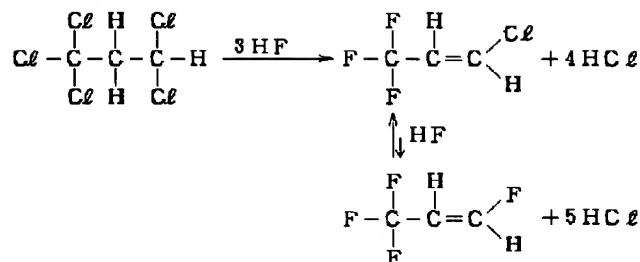
【0012】そして、上記した第1段階(第1工程)と第2段階(第2工程)とを実施した後、第2段階で得られた前記1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを主体とする混合ガス中に含まれる1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペン及び1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの分離後に前記第2工程にリサイクルすること(第3工程)を更に実施する。

【0013】1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペンとの間にはやはり平衡が存在するので、効率良く1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを得るためには、上記第3工程が必要である。

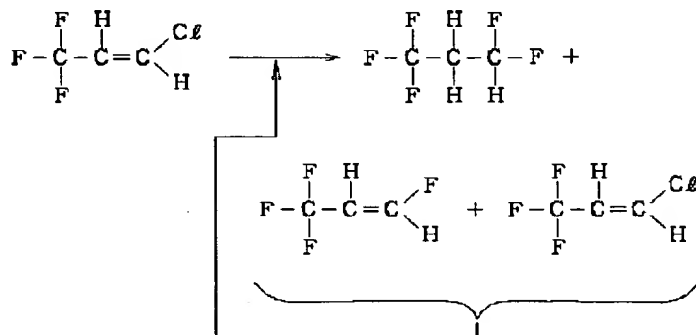
【0014】これらの各工程を反応式で示すと、次の通りである。

## 【化2】

## 第1段階(第1工程):



## 第2段階(第2工程):



【0015】実際には、上記第2段階で生成した生成ガス中には、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペン、1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、塩化水素、及び過剰に用いられたフッ化水素が存在するが、これらの混合物から目的物である1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン及び塩化水素を除いた後に、第二反応器に導入することが望ましい。

【0016】上記した塩化水素は、他の生成物より低沸点であるので、容易に蒸留で取り除くことができる。しかし、他の方法で取り除くことも可能である。例えば、生成ガスを水洗して塩化水素を取り除くこともできるが、フッ化水素も同時に除去されるため、これを回収する必要がある。

【0017】第二反応器に導入される、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペン及び1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロペンの混合物と、フッ化水素との割合は、フッ化水素を過剰にする方が好ましい。これは、1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペンと1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとの平衡を目的物側に傾けるためである。

【0018】この場合、第一反応器で過剰に用いられたフッ化水素をそのまま用いることもできるが、必要に応じてさらに追加することもできる。通常は、5から20倍モルに設定される。

【0019】第二反応器からの生成ガス中には、目的物である1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペン、1,

1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンが存在しているが、これらは容易に蒸留によって分離でき、1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペン、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンは再び第二反応器に導入されるのがよい。

【0020】上記した各工程で用いられるフッ素化触媒は、その種類や製法については特に限定されない。フッ素化触媒は、例えば、水酸化クロム(III)や3フッ化クロム(III)の水和物を熱処理したものをフッ化水素でフッ素化したフッ化酸化クロム；アルミナをフッ化水素でフッ素化したフッ化アルミナ；Cr、Zn、Ti、V、Zr、Mo、Ge、Sn及びPbから選ばれる少なくとも1種の元素をフッ素化アルミナ等に担持した担持触媒；などである。

【0021】反応温度も特に限定されないが、100℃～400℃、更に好ましくは200℃～300℃である。100℃未満では反応が進行し難く、また400℃を超えると副生成物が増えて選択率が低下する傾向がある。また、第一反応器と第二反応器の反応温度はそれぞれに適切に決められ、同一でなくてもよい。

【0022】反応温度が低すぎると、生産量に対して大きな設備が必要となり、またあまり高い温度は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペンとの間に存在する平衡を1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペン側に傾けるので好ましくない。

【0023】反応圧力も特に限定されないが、常圧～20 kg/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。

【0024】それぞれの反応装置は、どのような形式のものであってもかまわない。本発明は気固接触反応であるので、通常、多管式固定床反応装置、または流動床反応装置が用いられるが、その他、移動床反応装置等も用いることができる。また、第一反応装置と第二反応装置にそれぞれ別の形式の反応装置を用いてもよい。

【0025】図1には、本発明の製造方法を実施する際に使用可能な装置プラントの一例を示す。

【0026】なお、本発明の製造方法において、原料である1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンは四塩化炭素と塩化ビニルの付加反応により容易に得ることができる(Jurnal of Molecular Catalysis, Vol.77, 51, 1992 及び工業化学雑誌、72巻、7号、1526、1969)。

【0027】

【発明の作用効果】本発明の製造方法は、気相で1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素と反応させて1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを得る第1工程と、次いで、気相で前記1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンをフッ化水素と反応させて1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを得る第2工程とを有し、前記第1工程で得られた主として1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含む生成ガスを副生塩化水素の除去後に前記第2工程へ供給するものであるから、この操作によって1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンが選択率よく生成する。この結果、1, 1, 1, 3, 3

1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペン	2.1%
1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	5.0%
1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペン	92.9%

【0033】第二反応器：第一反応器からの生成ガスを水洗して塩化水素を取り除き、乾燥後に、上記の1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロプロペンを主成分とする反応混合物20cc/minをフッ化水素 200cc/minと同伴させて、同条件に設定した第二反応器に導入し、さらに

1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペン	23.4%
1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	52.3%
1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペン	24.3%

【0036】このように、本実施例の方法によって、原料である1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンから、フッ素化工程のみで目的とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを選択率よく経済的に製造することができた。

【0037】実施例2

1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペン	22.9%
1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	51.8%
1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペン	25.3%

【0039】このように、本実施例の方法によっても、原料である1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンから、フッ素化工程のみで目的とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを選択率よく経済的に製造

1-ペンタクロロプロパンから、フッ素化工程のみで1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを収率よく経済的に製造することができる。

【0028】本発明の製造方法で得られた1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンは、オゾン層を破壊することがなく、HFC発泡剤、冷媒、噴射剤として産業上重要なものである。また、上記第1工程で生成する1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンは、トリフルオロプロピル基を有機化合物に導入するための医薬中間体として有用である。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0030】実施例1

第一反応器：硝酸クロム水溶液からアンモニア水により沈澱させた水酸化クロムを加熱処理して、フッ素化触媒を得た。反応の前に、あらかじめフッ化水素を単独で通じ、触媒をフッ素化した。内径20mm、長さ700mmの Hastelloy C 製反応管に触媒20gを充填し、窒素気流下で250℃に昇温した。

【0031】その後、窒素を止め、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンを20cc/min、フッ化水素を200cc/minの流速で導入した。生成ガスを水洗、乾燥後、ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、下記の組成比の混合ガスが得られた。

【0032】

反応させた。

【0034】生成ガスを水洗後、ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、下記の組成比の混合ガスが得られた。

【0035】

触媒としてフッ素化したアルミナを用いた以外は実施例1と同じ方法で反応を行い、第二反応器からの生成ガスを水洗後、ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、下記の組成比の混合ガスが得られた。

【0038】

することができた。

【0040】実施例3

実施例1に示した、触媒を充填した第一反応器の出口に SUS 製蒸留装置(第二反応器)を取付け、生成ガスを

精留できるようにした。これに、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロプロペン20cc/minとフッ化水素 200cc/minを導入した。生成物は蒸留塔に導き、低沸点物として1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロペン、高沸点物として未反応の1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロプロペン、過剰のフッ化水素を蒸留塔へリサイクルした。

1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロペン	28.6%
1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロペン	61.3%
1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペン	10.1%

【0043】蒸留塔の中段出口より得られたガスを水洗後、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、下記の

【0041】蒸留塔内が安定化するに従い、フッ化水素の導入量を減少させ、反応系全体を、安定化させた。この時の第二反応器の出口ガスを一部サンプリングし、水洗後、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、下記の組成比の混合ガスであることがわかった。

【0042】

1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロペン	1.6%
1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロペン	98.4%

生成ガスを一定時間捕集したところ収率は97%であった。

組成比の混合ガスが得られた。

【0044】

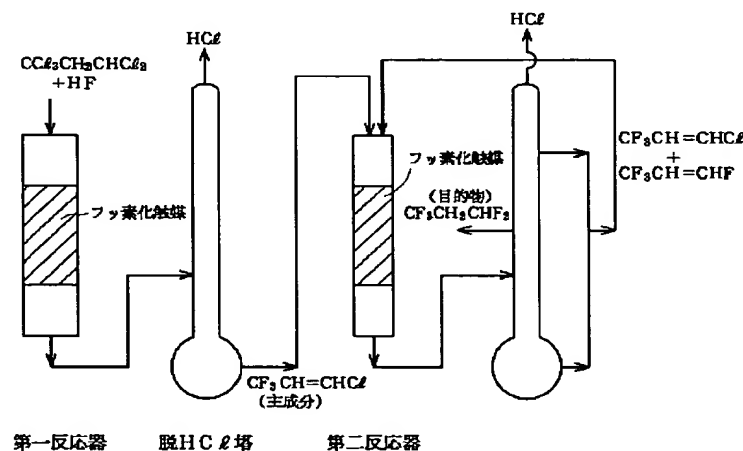
経済的に製造することができた。

【図面の簡単な説明】

【0045】このように、本実施例の方法によって、第二反応器の生成物をリサイクルしても目的とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロペンを選択率よく

【図1】本発明の製造方法を実施する装置の一例の概略フロー図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 07 C 21/18  
// C 07 B 61/00

識別記号  
300  
庁内整理番号  
7106-4H

F I  
C 07 C 21/18  
C 07 B 61/00

技術表示箇所

300